

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-322972

(43)Date of publication of application : 14.11.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08F 10/00

C08F 12/22

C08F 20/22

C08F 20/26

C08F 32/00

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 2002-130718

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.05.2002

(72)Inventor : KANNA SHINICHI
MIZUTANI KAZUYOSHI
SASAKI TOMOYA

(54) POSITIVE RADIATION SENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive radiation sensitive composition showing sufficient transmission property when a light source of 157 nm wavelength is used, having wide latitude for defocusing, and suppressing development defects.

SOLUTION: The positive radiation sensitive composition contains (A1) an ionic compound which generates an acid by irradiation of active rays or radiation, (A2) a nonionic compound which generates an acid by irradiation with active rays or radiation, (B) a resin having a specified repeating unit, the solubility of which to an alkali developer liquid increases by the effect of the acid, and (C) a solvent.

書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】公開特許公報(A)

(11)【公開番号】特開2003-322972(P2003-322972A)

(43)【公開日】平成15年11月14日(2003. 11. 14)

(54)【発明の名称】ポジ型感放射線性組成物

(51)【国際特許分類第7版】

G03F 7/039 601

C08F 10/00

12/22

20/22

20/26

32/00

G03F 7/004 503

504

H01L 21/027

【FI】

G03F 7/039 601

C08F 10/00

12/22

20/22

20/26

32/00

G03F 7/004 503 A

504

H01L 21/30 502 R

【審査請求】未請求

【請求項の数】4

【出願形態】OL

【全頁数】36

(21)【出願番号】特願2002-130718(P2002-130718)

(22)【出願日】平成14年5月2日(2002. 5. 2)

(71)【出願人】

【識別番号】000005201

【氏名又は名称】富士写真フイルム株式会社

【住所又は居所】神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)【発明者】

【氏名】漢那 慎一

【住所又は居所】静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】水谷 一良

【住所又は居所】静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(72)【発明者】

【氏名】佐々木 知也

【住所又は居所】静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(74)【代理人】

【識別番号】100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】小栗 昌平（外4名）

【テーマコード(参考)】

2H025

4J100

【Fターム(参考)】

2H025 AA03 AA04 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE07 BE10 BG00 CB08 CB14 CB16
CB41 CC03 FA17

4J100 AD13S AL24Q AL26Q AL26R AR09P BA02R BA06R BA20P BA22R BB07P BB07R
BB07S BB18P BB18R BB18S BC04R BC07Q BC43Q

要約

(57)【要約】

【課題】160nm以下、特にF2エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型感放射線性組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、デフォーカスラチチュードが広く、現像欠陥が抑制されたポジ型感放射線性組成物を提供する。

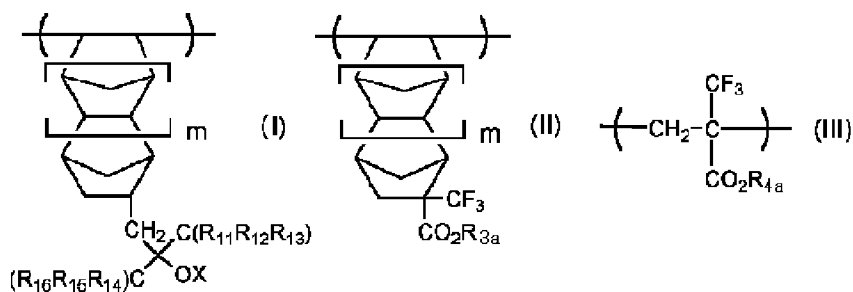
【解決手段】(A1)活性光線又は放射線の照射により酸を発生するイオン性化合物、(A2)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する非イオン性化合物、(B)特定の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び(C)溶剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

請求の範囲

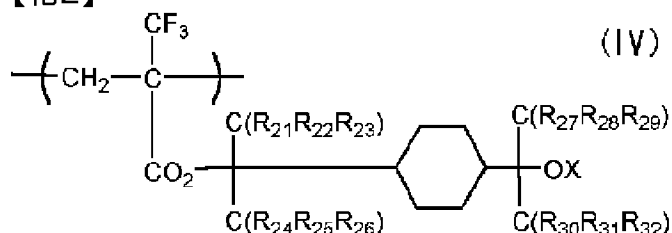
【特許請求の範囲】

【請求項1】(A1)活性光線又は放射線の照射により酸を発生するイオン性化合物、(A2)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する非イオン性化合物、(B)下記一般式(I)～(VI)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有する、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂及び(C)溶剤を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

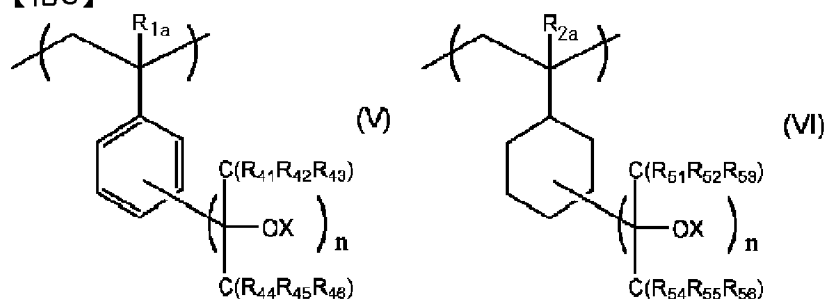
【化1】



【化2】



【化3】



一般式(I)及び(II)に於いて、 m は、0又は1を表す。一般式(I)及び(IV)～(VI)に於いて、 X は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(I)に於いて、 $R_{11} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式(II)に於いて、 R_{3a} は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(III)に於いて、 R_{4a} は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(IV)に於いて、 $R_{21} \sim R_{32}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式(V)及び(VI)に於いて、 R_{1a} 及び R_{2a} は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。 $R_{41} \sim R_{46}$ 及び $R_{51} \sim R_{56}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、 $R_{41} \sim R_{46}$ のうちの少なくとも一つ及び $R_{51} \sim R_{56}$ のうちの少なくとも一つは水素原子ではない。 n は、1～5の整数を表す。

【請求項2】更に、(D)フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項3】更に、(E)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項4】露光光源として、160nm以下の真空紫外光を使用することを特徴とする

請求項1～3のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI、大容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型感放射線性組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型感放射線性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クォーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3 μ m程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1 μ m以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。即ち従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物を含むレジストでは、248nmの遠紫外領域における吸収が大きい為、光がレジスト底部まで十分に到達しにくくなり、低感度でテーパー形状のパターンしか得られなかった。このような問題を解決する為、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシステレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されるに至った。化学増幅型レジストは露光部に発生した酸の触媒分解反応により、現像液に対する溶解性を変化させる為、高感度で高解像度なパターンを形成することができる。

【0005】しかしながら、ArFエキシマレーザー光(193nm)を使用した場合、芳香族基を有する化合物が本質的に193nm波長領域に大きな吸収を有する為、上記化学増幅型レジストでも十分な性能は得られなかった。

【0006】この問題に対し、ポリ(ヒドロキシステレン)を基本骨格とする酸分解性樹脂を、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂に代え、化学増幅型レジストの改良が図られている。

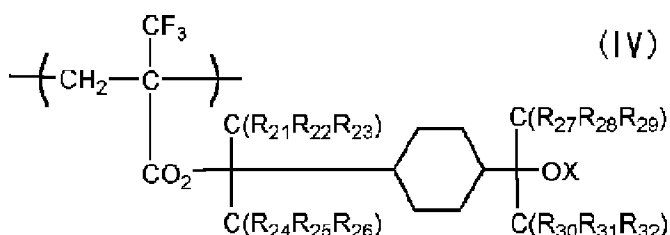
【0008】しかしながら、フッ素樹脂を含有する従来のレジスト組成物は、パターンの加工寸法が微細化し、リソグラフィの解像力が限界に達するようになると、十分なデフォーカスラチチュードを確保することが困難になるため、デフォーカスラチチュードが広いレジストが一層望まれるようになってきた。ここで、デフォーカスラチチュードが広いレジストとは、焦点ずれに伴うライン幅の変動が小さいものを言う。また、フッ素樹脂を含有する従来のレジスト組成物は、現像欠陥の抑制も望まれていた。

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、160nm以下、特にF2エキシマレーザ光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型感放射線性組成物を提供することであり、具体的には157nmの光源使用時に十分な透過性を示し、デフォーカスラチチュードが広く、現像欠陥が抑制されたポジ型感放射線性組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物を使用することで達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

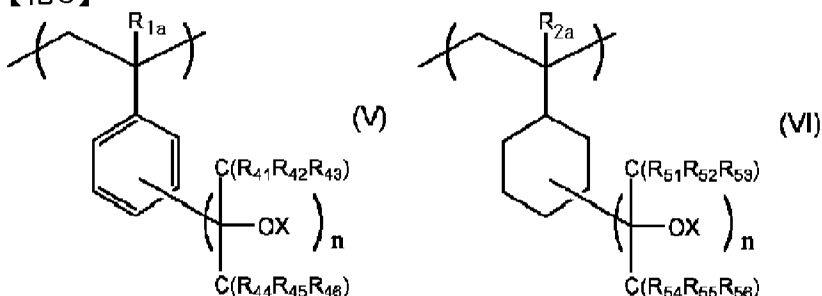
【0012】

【化5】



【0014】

【化6】



【0015】一般式(I)及び(II)に於いて、mは、0又は1を表す。一般式(I)及び(IV)～(V I)に於いて、Xは、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(I)に於いて、R₁₁～R₁₆は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式(II)に於いて、R_{3a}は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(III)に於いて、R_{4a}は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。一般式(IV)に於いて、R₂₁～R₃₂は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも一つは水素原子ではない。一般式(V)及び(VI)に於いて、R_{1a}及びR_{2a}は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。R₄₁～R₄₆及びR₅₁～R₅₆は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、R₄₁～R₄₆のうちの少なくとも一つ及びR₅₁～R₅₆のうちの少なくとも1つは水素原子ではない。nは、1～5の整数を表す。

【0016】(2) 更に、(D)フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする(1)に記載のポジ型感放射線性組成物。

【0017】(3) 更に、(E)有機塩基性化合物を含有することを特徴とする(1)又は(2)に記載のポジ型感放射線性組成物。

【0018】(4) 露光光源として、160nm以下の真空紫外光を使用することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポジ型感放射線性組成物。

【0019】

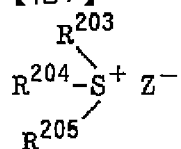
【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

[1-1](A1)活性光線又は放射線の照射により酸を発生するイオン性化合物本発明のポジ型感放射線性組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生するイオン性化合物(以下、「酸発生剤(A1)」ともいう)を含有する。

【0020】活性光線又は放射線の照射により酸を発生するイオン性化合物としては、例えば、次のような化合物を挙げることができる。

(1) 下記的一般式(PAG4)で表されるアリールスルホニウム塩【0021】

【化7】



(PAG4)

【0022】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基、アルキル基を示し、少なくとも1つは置換もしくは未置換のアリール基である。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシキカルボニル基である。

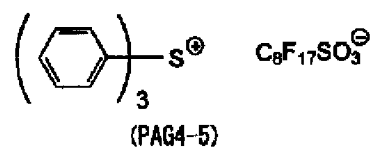
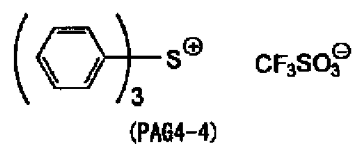
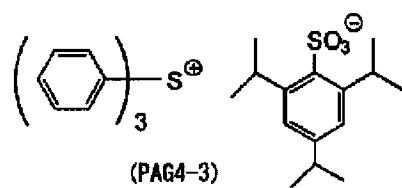
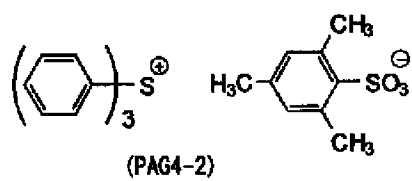
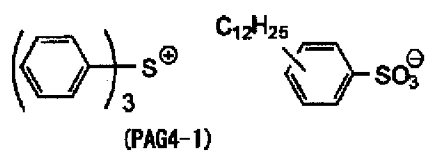
【0023】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0024】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つはそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0025】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

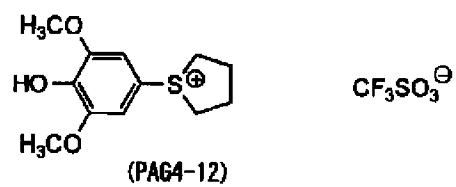
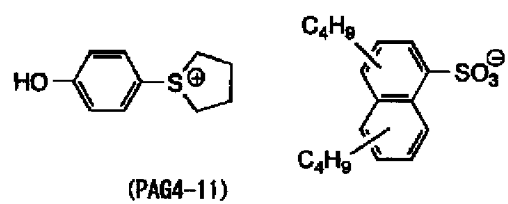
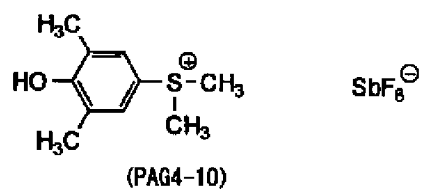
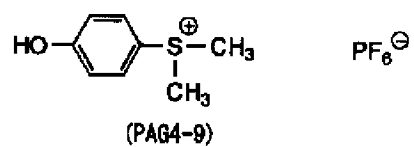
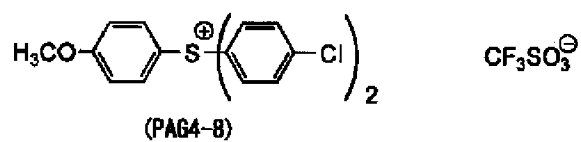
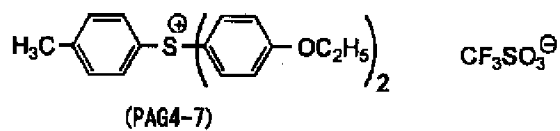
【0026】

【化8】



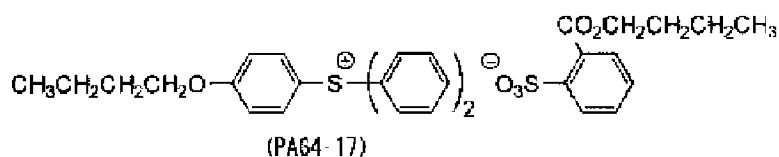
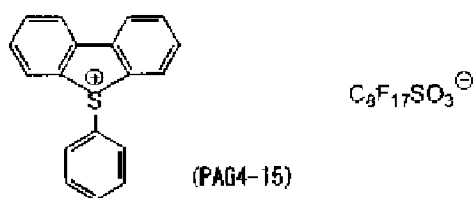
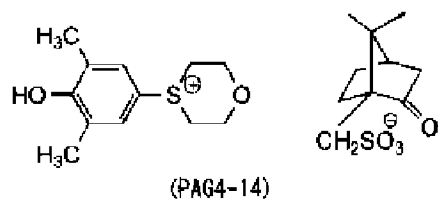
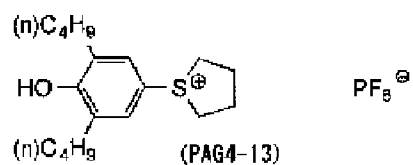
【0027】

【化9】



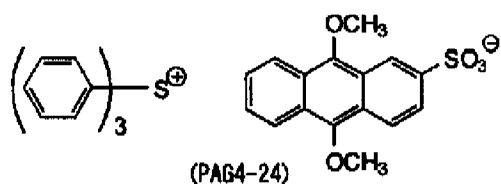
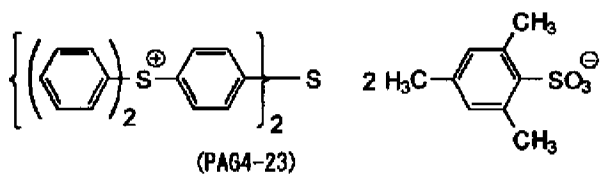
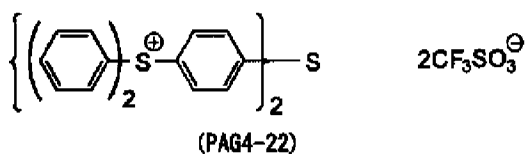
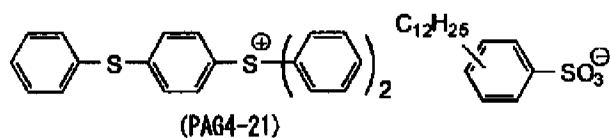
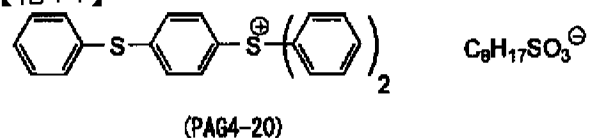
【0028】

【化10】



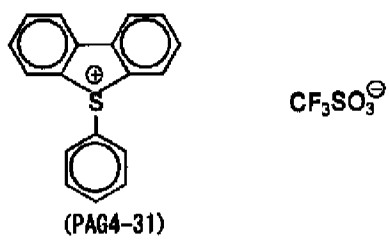
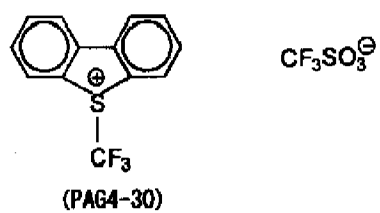
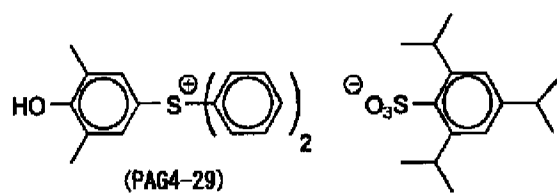
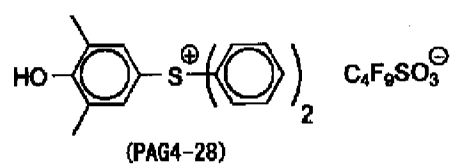
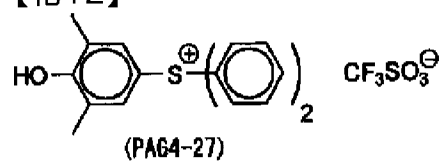
【0029】

【化11】



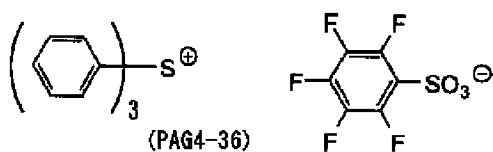
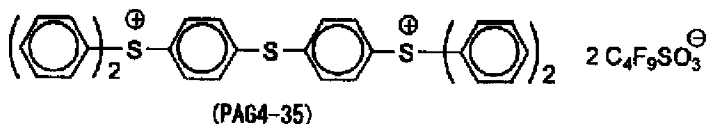
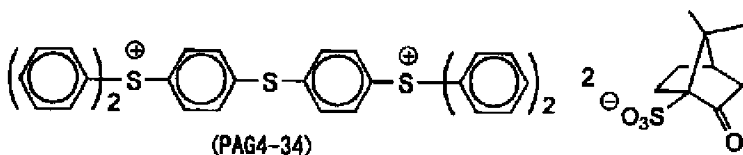
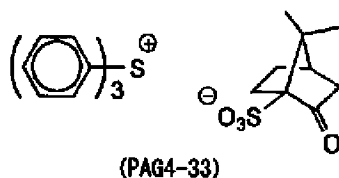
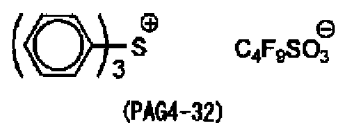
【0030】

【化12】



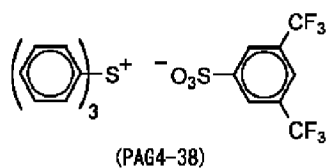
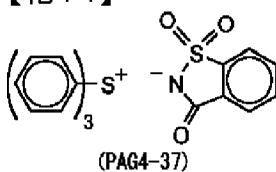
【0031】

【化13】



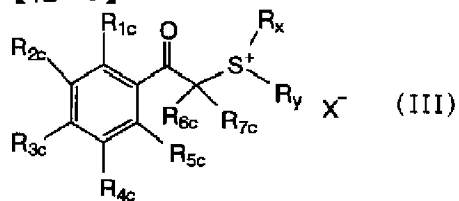
【0032】

【化14】



(2) 下記一般式(III)で表されるフェナシルスルホニウム塩【0033】

【化15】



【0034】 $\text{R}_{1c} \sim \text{R}_{5c}$ は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。 R_{6c} 及び R_{7c} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表す。 R_x 及び R_y は、各々独立に、アルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、又はビニル基を表す。 $\text{R}_{1c} \sim \text{R}_{7c}$ 中のいずれか2つ以上、及び R_x と R_y は、それぞれ結合して環構造を形成しても良く、この環構造は、酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合を含んでいてもよい。 X^- は、スルホン酸、カルボン

酸、又はスルホニルイミドのアニオンを表す。

【0035】 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルキル基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、直鎖又は分岐プロピル基、直鎖又は分岐ブチル基、直鎖又は分岐ペンチル基）、炭素数3～8の環状アルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）を挙げることができる。 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素数1～10のアルコキシ基、好ましくは、炭素数1～5の直鎖及び分岐アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、直鎖又は分岐プロポキシ基、直鎖又は分岐ブトキシ基、直鎖又は分岐ペントキシ基）、炭素数3～8の環状アルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）を挙げることができる。好ましくは $R_{1c} \sim R_{5c}$ のうちいずれかが直鎖、分岐、環状アルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ基であり、更に好ましくは R_{1c} から R_{5c} の炭素数の和が2～15である。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時にパーティクルの発生が抑制される。

【0036】 R_{6c} 及び R_{7c} としてアルキル基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリール基としては、例えば、炭素数6～14のアリール基（例えば、フェニル基）を挙げることができる。 R_x 及び R_y としてのアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基と同様のものを挙げることができる。2-オキソアルキル基は、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。アルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ としてのアルコキシ基と同様のものを挙げることができる。 R_x 及び R_y が結合して形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を挙げることができる。

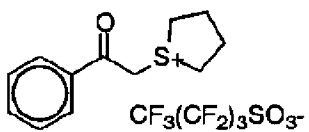
【0037】式(III)の化合物は、環を形成することにより立体構造が固定され、光分解能が向上する。 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 中のいずれか2つが結合して環構造を形成する場合については、 $R_{1c} \sim R_{5c}$ のいずれか1つと R_{6c} 及び R_{7c} のいずれか1つが結合して単結合または連結基となり、環を形成する場合が好ましく、特に R_{5c} と R_{6c} 又は R_{7c} が結合して単結合または連結基となり環を形成する場合が好ましい。連結基としては、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ （ R は水素原子、アルキル基、アシル基である）、及びこれらを2つ以上組み合わせる基を挙げることができ、更に、置換基を有していてもよい、アルキレン基、酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましい。置換基としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～5）、アリール基（好ましくは炭素数6～10、例えばフェニル基）、アシル基（例えば、炭素数2～11）などを挙げることができる。また、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ のように5～7員環を形成する連結基が好ましく、エチレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ などのように6員環を形成する連結基が特に好ましい。6員環を形成することによりカルボニル平面と $C-S$ +シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解能が向上する。また、 $R_{1c} \sim R_{7c}$ 及び R_x と R_y のいずれかの位置で、単結合または連結基を介して結合し、式(III)の構造を2つ以上有する化合物であってもよい。

【0038】 X は、好ましくはスルホン酸アニオンであり、より好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、又は電子吸引性基で置換されたベ

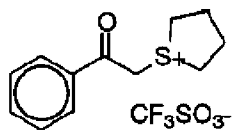
ンゼンスルホン酸である。アルカンスルホン酸アニオンのアルカン部分は、アルコキシ基（例えば炭素数1～8）、パーフルオロアルコキシ基（例えば炭素数1～8）等の置換基で置換されていてもよい。また、電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。X⁻は、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、特に好ましくはパーフロロオクタンスルホン酸アニオン、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、トリフロロメタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。以下に、本発明で利用できるフェナシルスルフォニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0039】

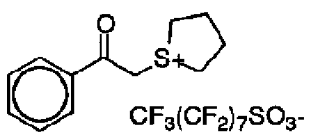
【化16】



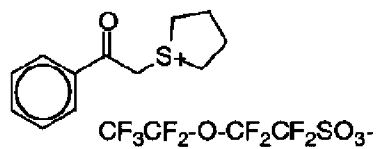
(III-1)



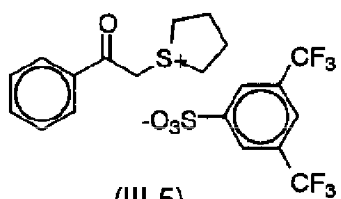
(III-2)



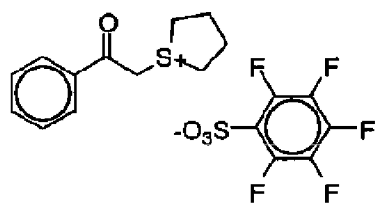
(III-3)



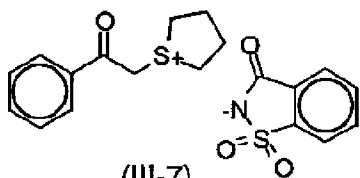
(III-4)



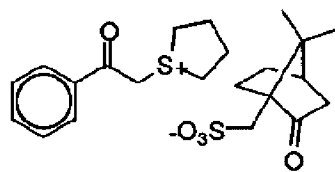
(III-5)



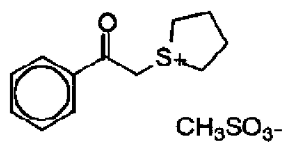
(III-6)



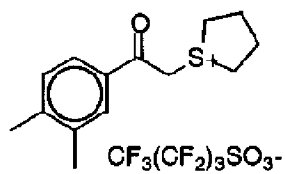
(III-7)



(III-8)



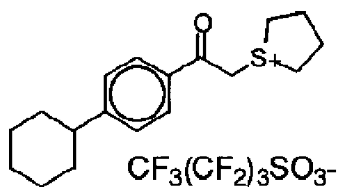
(III-9)



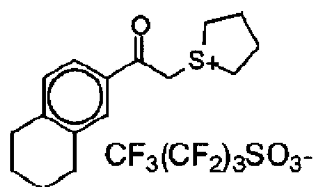
(III-10)

【0040】

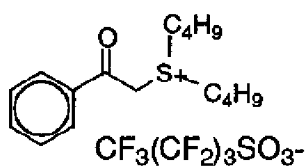
【化17】



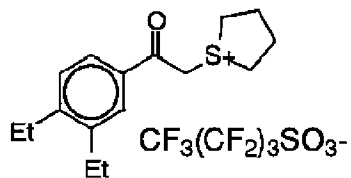
(III-11)



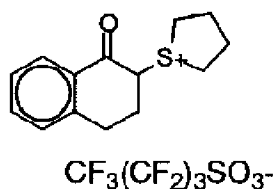
(III-12)



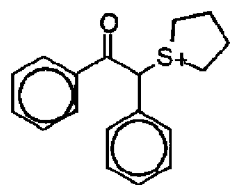
(III-13)



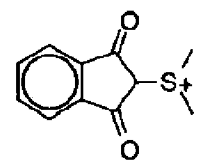
(III-14)



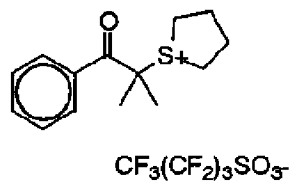
(III-15)



(III-16)



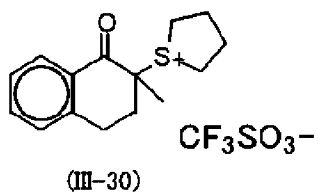
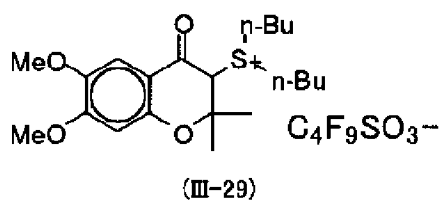
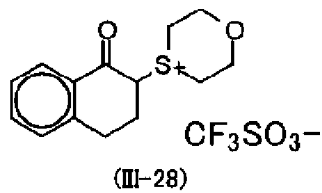
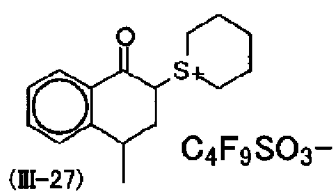
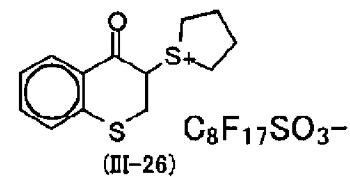
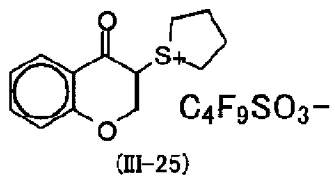
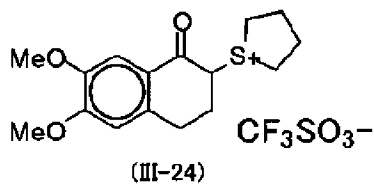
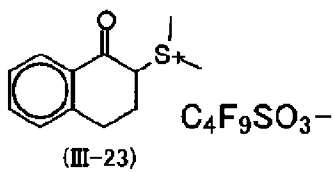
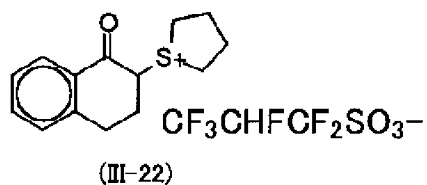
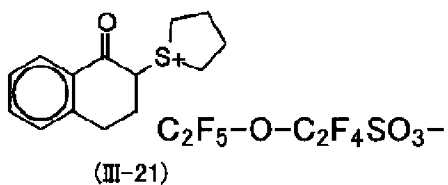
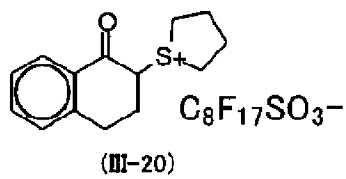
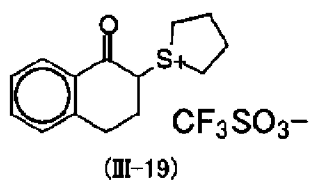
(III-17)



(III-18)

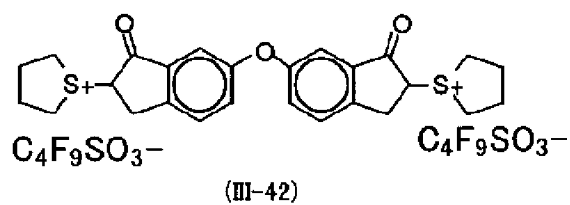
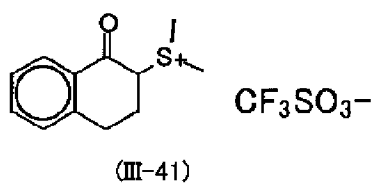
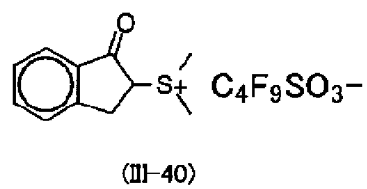
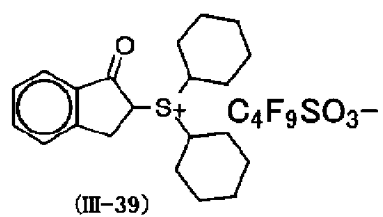
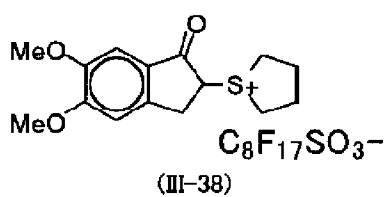
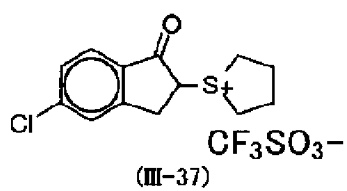
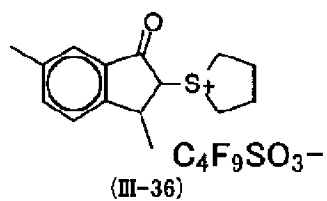
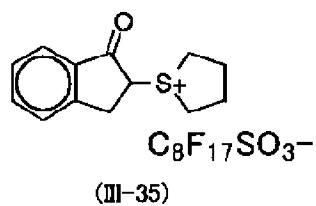
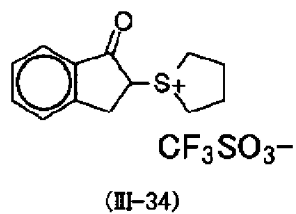
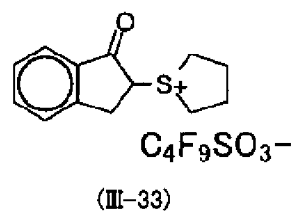
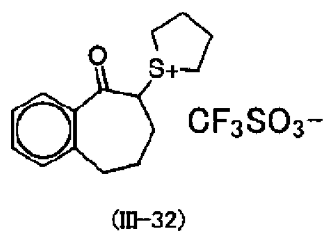
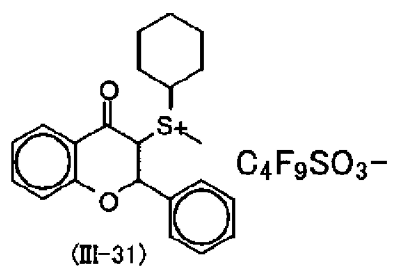
【0041】

【化18】



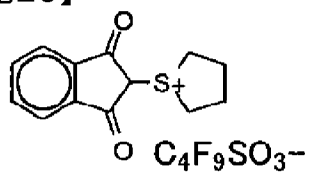
【0042】

【化19】

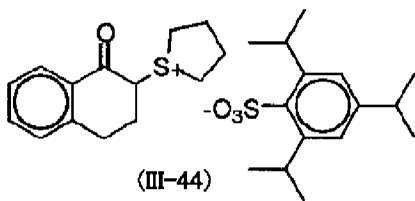


【0043】

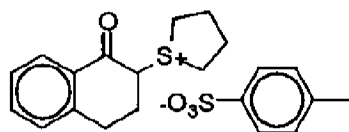
【化20】



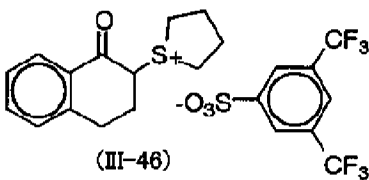
(III-43)



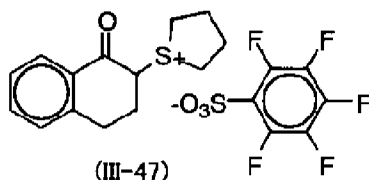
(III-44)



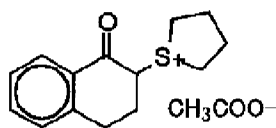
(III-45)



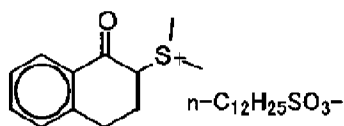
(III-46)



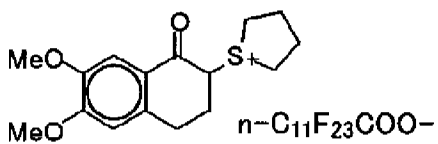
(III-47)



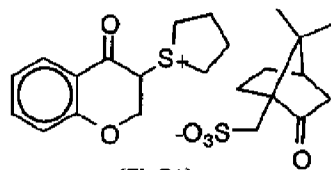
(III-48)



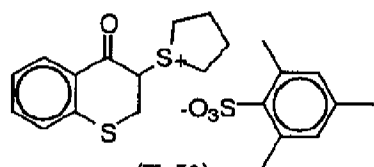
(III-49)



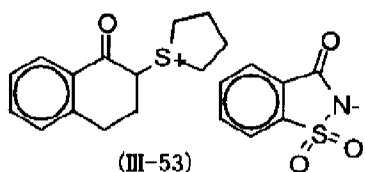
(III-50)



(III-51)



(III-52)



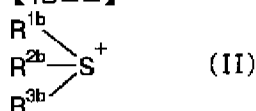
(III-53)

【化21】



(3) 下記一般式(II)で表される芳香環を有さないスルホニウム塩【0045】

【化22】

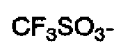
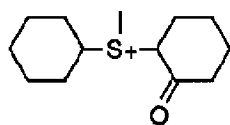


【0046】式中、 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、各々独立に、芳香環を含有しない有機基を表す。ここで芳香環とは、ヘテロ原子を含有する芳香族環も包含するものである。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20である。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、各々独立に、好ましくはアルキル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリル基、ビニル基であり、更に好ましくは直鎖、分岐、環状2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、最も好ましくは直鎖、分岐2-オキソアルキル基である。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ としてのアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、炭素数1～10の直鎖又は分岐アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)、炭素数3～10の環状アルキル基(シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基)を挙げることができる。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ としての2-オキソアルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、上記のアルキル基の2位に $>C=O$ を有する基を挙げることができる。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ としてのアルコキシカルボニルメチル基におけるアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～5のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基)を挙げることができる。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ は、ハロゲン原子、アルコキシ基(例えば炭素数1～5)、水酸基、シアノ基、ニトロ基によって更に置換されていてもよい。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ のうち2つが結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含んでいてもよい。 $R^{1b} \sim R^{3b}$ の内の2つが結合して形成する基としては、アルキレン基(例えば、ブチレン基、ペンチレン基)を挙げることができる。光反応性の観点から、 $R^{1b} \sim R^{3b}$ のうちいずれか1つが炭素-炭素2重結合、あるいは炭素-酸素2重結合を有する基が好ましい。芳香環を有さないスルホニウム塩のアニオンとしては、スルホン酸アニオンであり、好ましくは1位がフッ素原子によって置換されたアルカンスルホン酸アニオン、電子吸引性基で置換されたベンゼンスルホン酸であり、さらに好ましくは炭素数1～8のパーフロロアルカンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスルホン酸アニオンである。これらを用いることにより酸分解性基の分解速度が向上し、感度が優れ、また発生酸の拡散性が制御され解像力が向上する。尚、電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等を挙げることができる。一般式(II)で表される化合物の $R^{1b} \sim R^{3b}$ の少なくともひとつが、一般式(II)で表される他の化合物の $R^{1b} \sim R^{3b}$ の少なくともひとつと結合する構造をとってもよい。

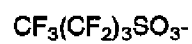
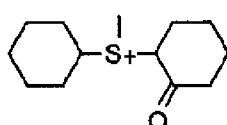
【0047】以下に、本発明で利用できる芳香環を有さないスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0048】

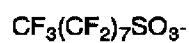
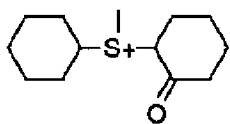
【化23】



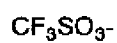
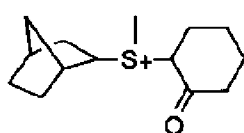
(II-1)



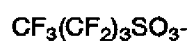
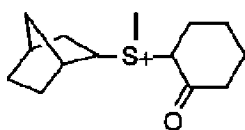
(II-2)



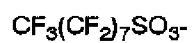
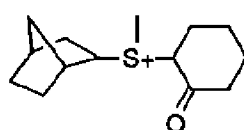
(II-3)



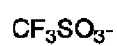
(II-4)



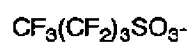
(II-5)



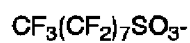
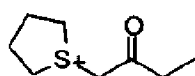
(II-6)



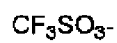
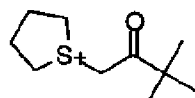
(II-7)



(II-8)



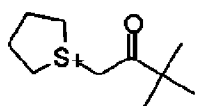
(II-9)



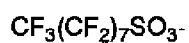
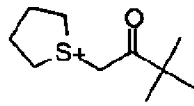
(II-10)

【0049】

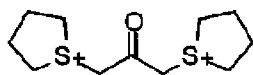
【化24】



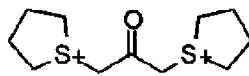
(II-11)



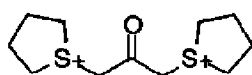
(II-12)



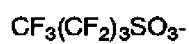
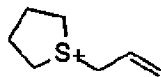
(II-13)



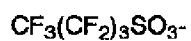
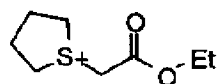
(II-14)



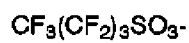
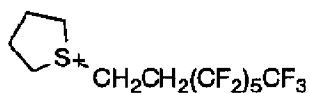
(II-15)



(II-16)



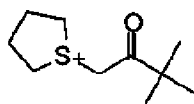
(II-17)



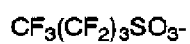
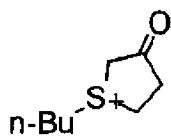
(II-18)



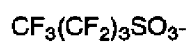
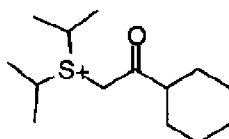
(II-19)



(II-20)



(II-21)



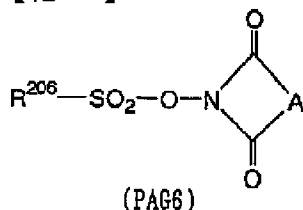
(II-22)

【0050】[1-2](A2) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する非イオン性化

合物本発明のポジ型感放射線性組成物は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する非イオン性化合物(以下、「酸発生剤(A2)」ともいう)を含有する。活性光線又は放射線の照射により酸を発生する非イオン性化合物としては、例えば、次のような化合物を挙げることができる。

(1) 下記一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体【0051】

【化25】

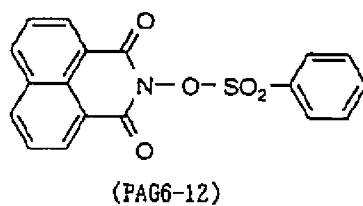
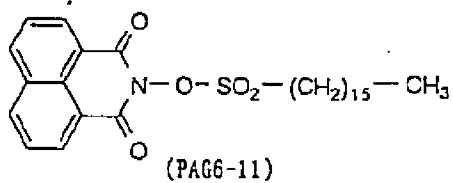
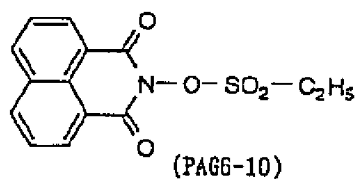
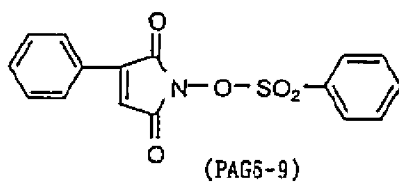
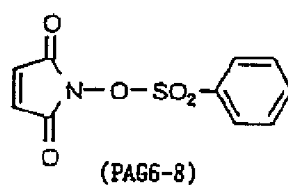
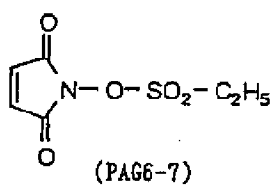
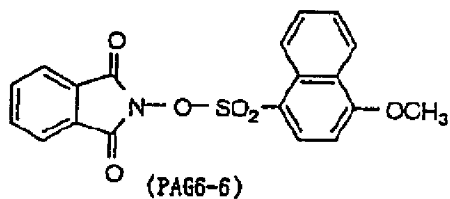
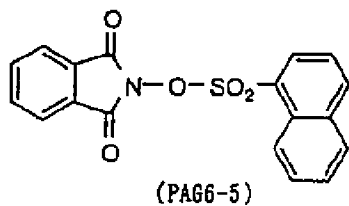
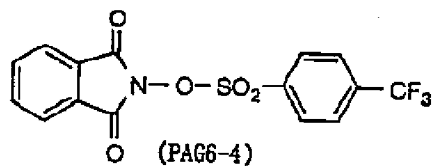
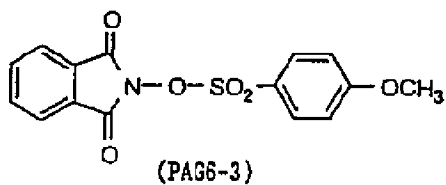
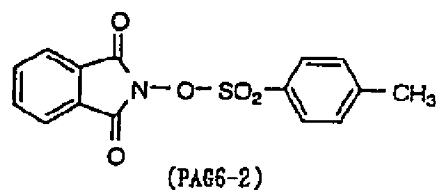
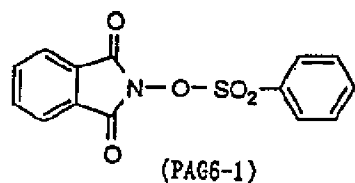


【0052】一般式(PAG6)中、 R^{206} は、置換基を有していてもよいアルキル基(好ましくは炭素数1～10、具体例としては、例えば、 CF_3 、 C_4F_9 、 C_8F_{17} 、エチル基が挙げられる)、又は、置換基を有していてもよいアリール基(好ましくは炭素数6～14、具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基が挙げられる)を示す。Aは、置換基を有していてもよい、アルキレン基(好ましくは炭素数2～10)、アルケニレン基(好ましくは炭素数2～10)、又はアリーレン基(好ましくは炭素数6～14)を示す。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、溴素原子)、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素数2～5個のアルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0053】以下、一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体の具体例を挙げるが、本発明はこれに限定されるものではない。

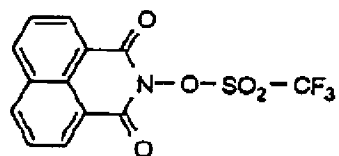
【0054】

【化26】

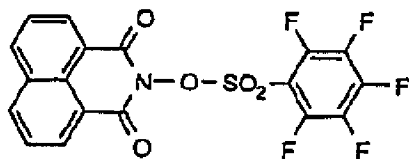


【0055】

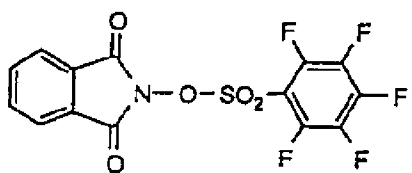
【化27】



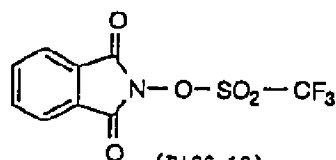
(PAG6-13)



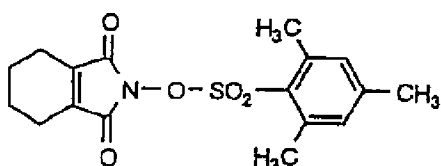
(PAG6-14)



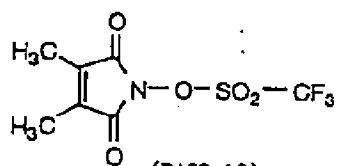
(PAG6-15)



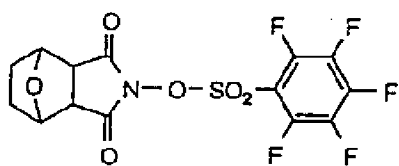
(PAG6-16)



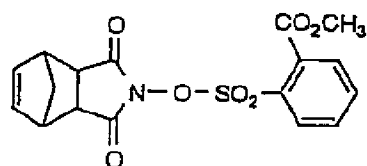
(PAG6-17)



(PAG6-18)



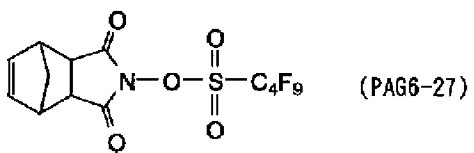
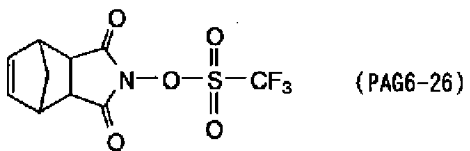
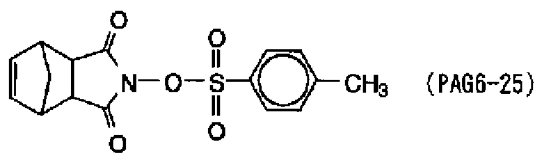
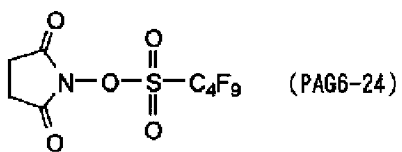
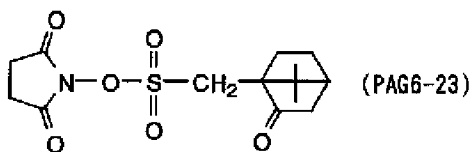
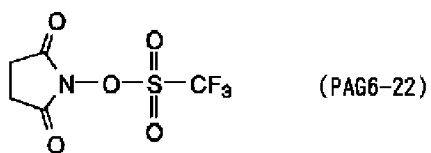
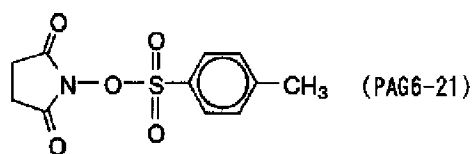
(PAG6-19)



(PAG6-20)

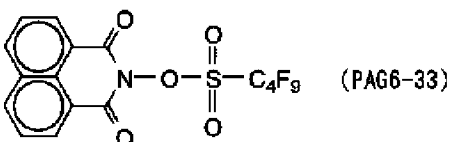
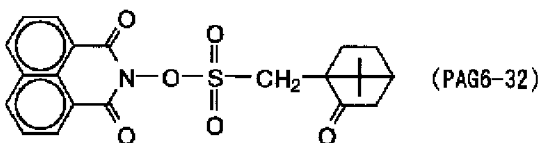
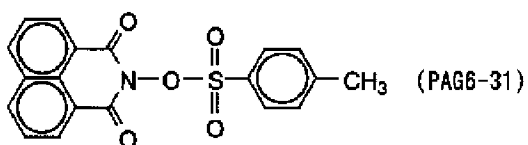
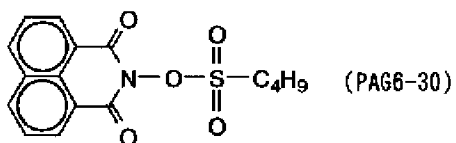
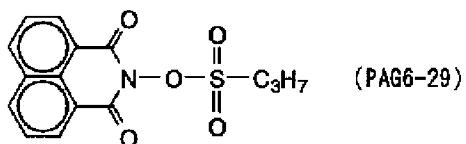
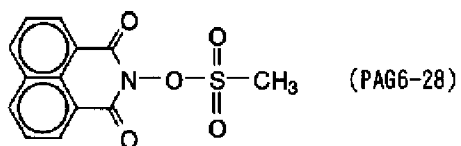
【0056】

【化28】



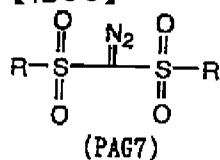
【0057】

【化29】



【0058】(2) 下記一般式(PAG7)で表されるジアゾジスルホン誘導体【0059】

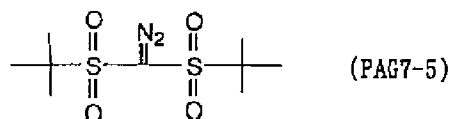
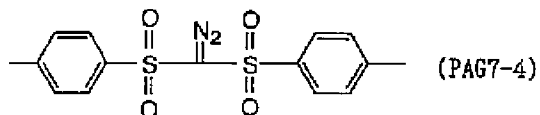
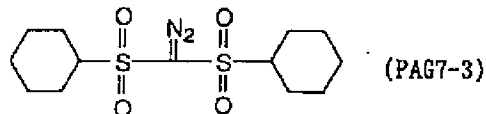
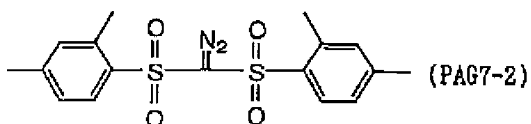
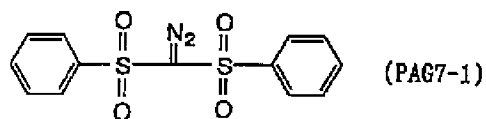
【化30】



【0060】一般式(PAG7)中、Rは、各々独立に、置換していてもよい直鎖、分岐又は環状アルキル基(好ましくは炭素数2～10)、あるいは置換していてもよいアリール基(好ましくは炭素数6～14)を表す。有しうる置換基としては、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基等、具体的には、メチル基、t-ブチル基、メトキシ基等を挙げることができる。一般式(PAG7)で表されるジアゾジスルホン誘導体の具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

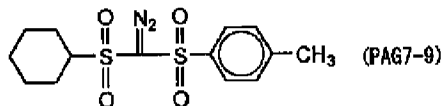
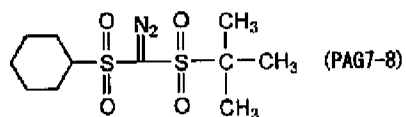
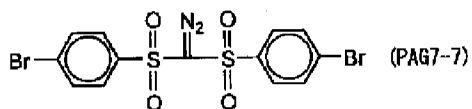
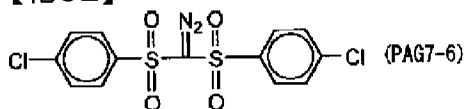
【0061】

【化31】



【0062】

【化32】



【0063】酸発生剤(A1)の添加量は、組成物中の固形分を基準にして、通常0.01～15.0重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.1～10.0重量%、更に好ましくは0.5～8.0重量%の範囲で使用される。酸発生剤(A2)の添加量は、組成物中の固形分を基準にして、通常0.01～15.0重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.1～10.0重量%、更に好ましくは0.5～8.0重量%の範囲で使用される。酸発生剤(A1)と、酸発生剤(A2)との比率(重量比)は、1/9～9/1とすることが好ましく、2/8～8/2とすることがより好ましい。

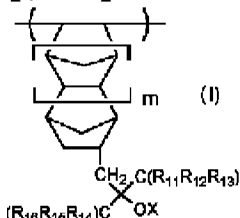
【0064】〔2〕樹脂(B)

本発明で使用される樹脂は、一般式(I)～(VI)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有する樹脂である。

【0065】まず、一般式(I)の繰り返し単位について説明する。

【0066】

【化33】



【0067】一般式(I)に於いて、 $R_{11} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表す。但し、少なくともひとつは水素原子ではない。 $R_{11} \sim R_{16}$ としてのフルオロアルキル基(少なくとも1つのフッ素原子で置換されたアルキル基)は、炭素数1～6のものが好ましく、炭素数1～3のものが特に好ましい。例えば、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、フルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-フルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3-フルオロプロピル基などが挙げられ、トリフルオロメチル基が特に好ましい。 m は0又は1である。 X は、水素原子又は酸の作用により分解する基を表す。

【0068】 X の酸の作用により分解する基(以下、酸分解性基ともいう)としては、例えば $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 、 $-COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})(OR_{39})$ 、 $-C(R_{01})(R_{02})COO-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 等が挙げられる。 $R_{36} \sim R_{39}$ は、各々独立に、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を表す。 R_{36} と R_{39} とは、互いに結合して環を形成してもよい。 R_{01} 、 R_{02} は、各々独立に、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアラルキル基又は置換基を有してもよいアリール基を表す。

【0069】 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のシクロアルキル基としては、単環型でもよく、多環型でのよい。単環型としては、炭素数3～8個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、炭素数6～20個のシクロアルキル基が好ましく、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、 α -ピネニル基、トリシクロデカニル基、テトシクロデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。

【0070】 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアリール基としては、炭素数6～10個のアリール基

が好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、9, 10-ジメトキシアントリル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアラルキル基としては、炭素数7～12のアラルキル基が好ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} のアルケニル基としては、炭素数2～8個のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基等を挙げることができる。 $R_{36} \sim R_{39}$ 、 R_{01} 及び R_{02} が有していてもよい置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオエーテル基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができる。

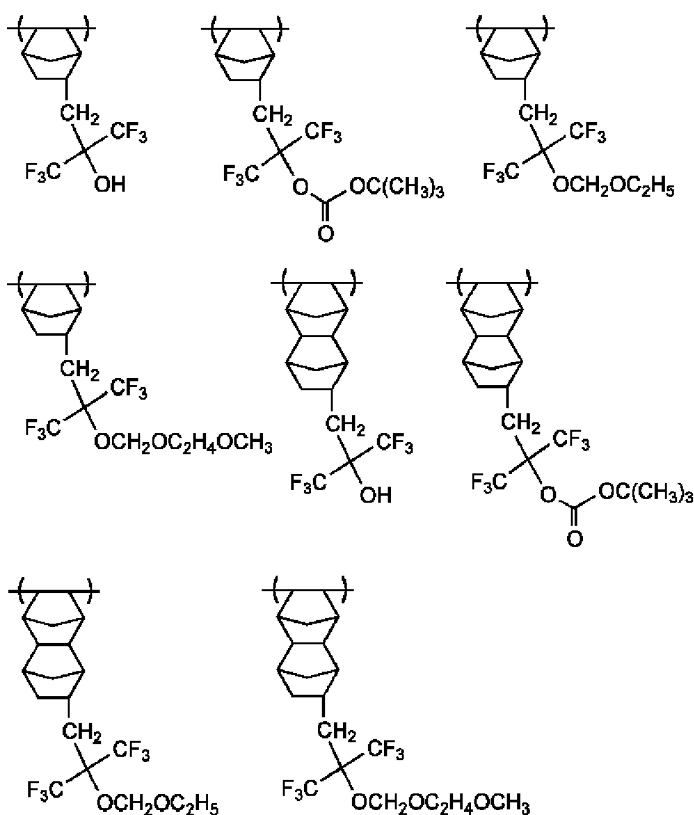
【0071】酸分解性基の好ましい具体例としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、*t*-アルキルカルボニル基、*t*-アルキルカルボニルメチル基等が好ましく挙げられる。

【0072】以下に、一般式(I)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0073】

【化34】

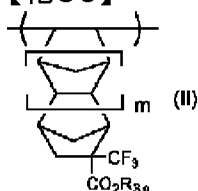
(I)の具体例



【0074】次に、一般式(II)の繰り返し単位について説明する。

【0075】

【化35】



【0076】一般式(II)に於いて、 R_{3a} は、水素原子又は酸分解性基を表す。 m は、0又は1を表す。

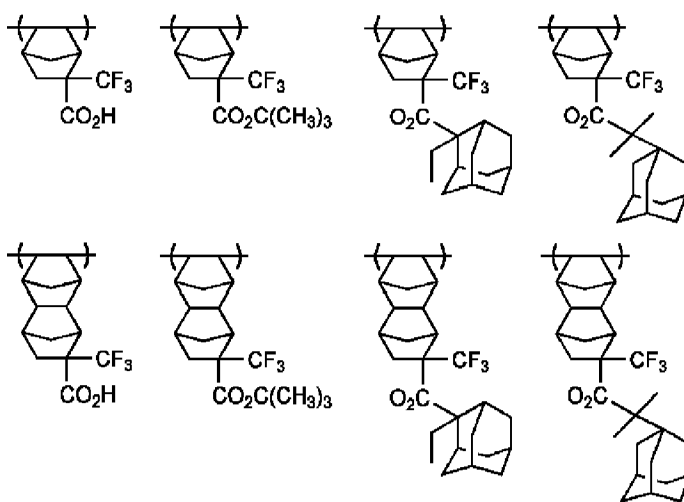
【0077】 R_{3a} の酸分解性基としては、例えば、式(I)のXとしての酸分解性基として挙げた $-C(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 、 $-C(R_{36})(R_{37})(OR_{39})$ 等を挙げることができる。 R_{3a} の酸分解性基の好ましい具体例としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-アルキル-1-シクロヘキシル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、2-アダマンチル-2-プロピル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロピル基等の3級アルキル基、1-アルコキシ-1-エトキシ基、1-アルコキシ-1-メトキシ基、テトラヒドロピラニル基等のアセタール基、*t*-アルキルカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0078】以下に、一般式(II)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0079】

【化36】

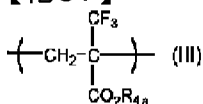
(II)の具体例



【0080】一般式(III)の繰り返し単位について説明する。

【0081】

【化37】

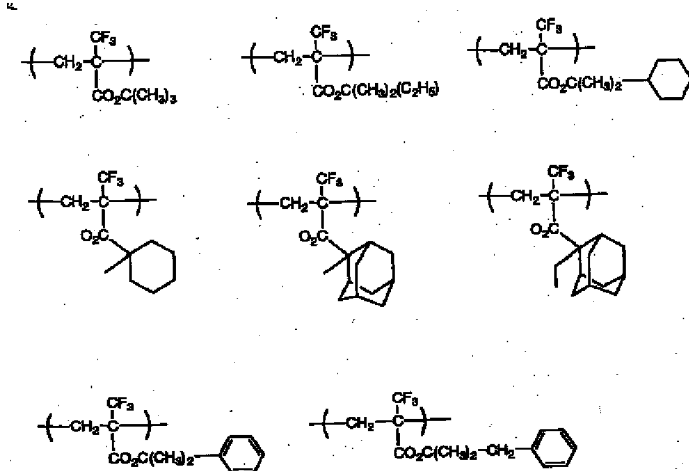


【0082】一般式(III)に於いて、 R_{4a} は、水素原子又は酸分解性基を表す。 R_{4a} の酸分解性基の具体例、好ましい具体例などは、式(II)の R_{3a} と同様である。

【0083】以下に、一般式(III)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0084】

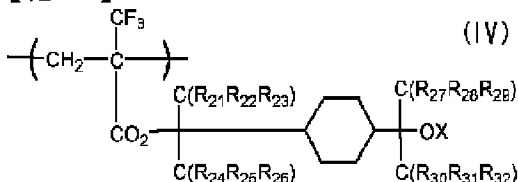
【化38】



【0085】一般式(IV)の繰り返し単位について説明する。

【0086】

【化39】



【0087】一般式(IV)に於いて、 X は、水素原子又は酸分解性基を表す。 $R_{21} \sim R_{32}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、少なくとも1つは水素原子ではない。

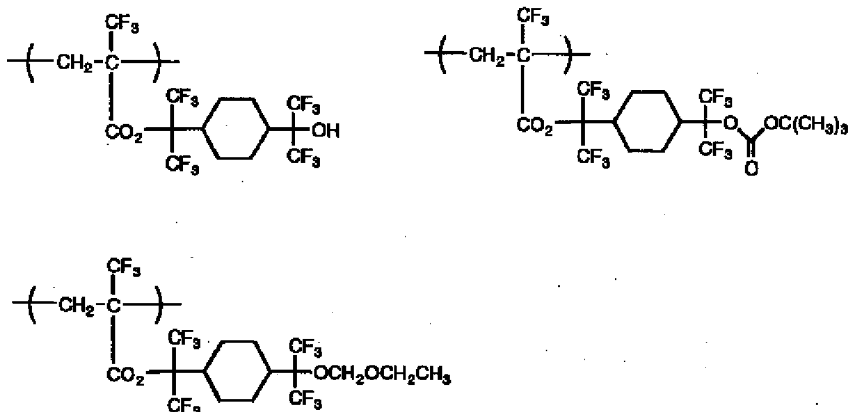
【0088】 X の酸分解性基としては、例えば、一般式(I)の X としての酸分解性基と同様である。

【0089】 $R_{21} \sim R_{32}$ としてのフルオロアルキル基についての説明、好ましい具体例などは、一般式(I)における $R_{11} \sim R_{16}$ としてのフルオロアルキル基と同様である。

【0090】以下に、一般式(IV)で表される繰り返し単位の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0091】

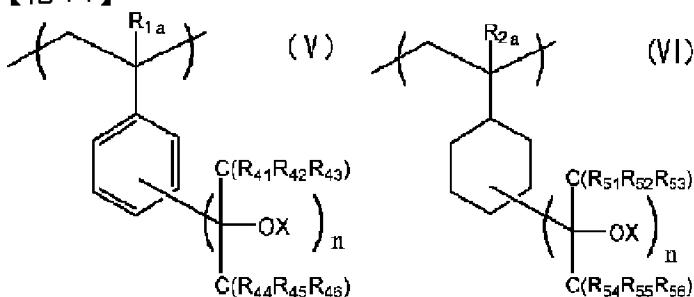
【化40】



【0092】次に、一般式(V)及び(VI)で表される繰り返し単位について説明する。

【0093】

【化41】

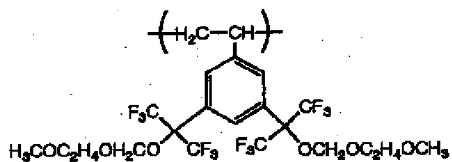
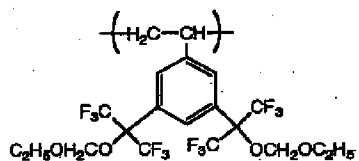
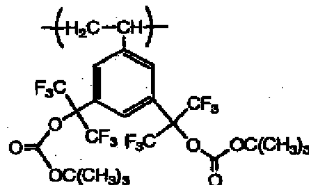
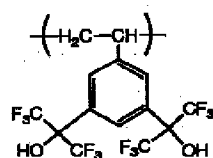
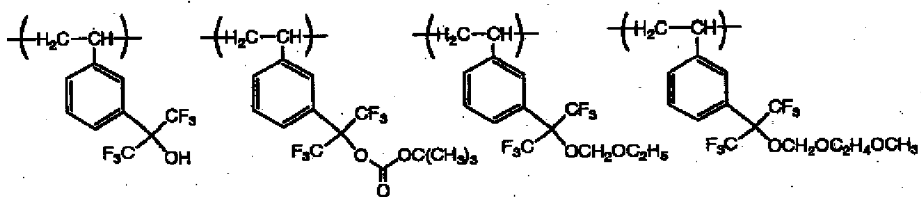
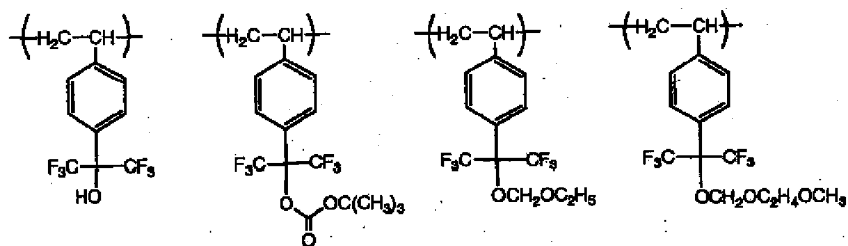


【0094】一般式(V)及び(VI)に於いて、 R_{1a} 及び R_{2a} は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、又はトリフルオロメチル基を表す。Xは、水素原子又は酸分解性基を表す。nは、1～5の整数を表す。nが2～5のとき、n個の基は同一でも異なってもよい。 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$ は、各々独立に、水素原子、フッ素原子、又はフルオロアルキル基を表すが、 $R_{41} \sim R_{46}$ の少なくとも一つ及び $R_{51} \sim R_{56}$ の少なくとも一つは水素原子ではない。Xの酸分解性基は、例えば、一般式(I)のXとしての酸分解性基と同様である。 $R_{41} \sim R_{46}$ 、 $R_{51} \sim R_{56}$ のフルオロアルキル基についての説明、好ましい具体例などは、一般式(I)における $R_{11} \sim R_{16}$ としてのフルオロアルキル基と同様である。

【0095】以下に、一般式(V)で表される繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0096】

【化42】

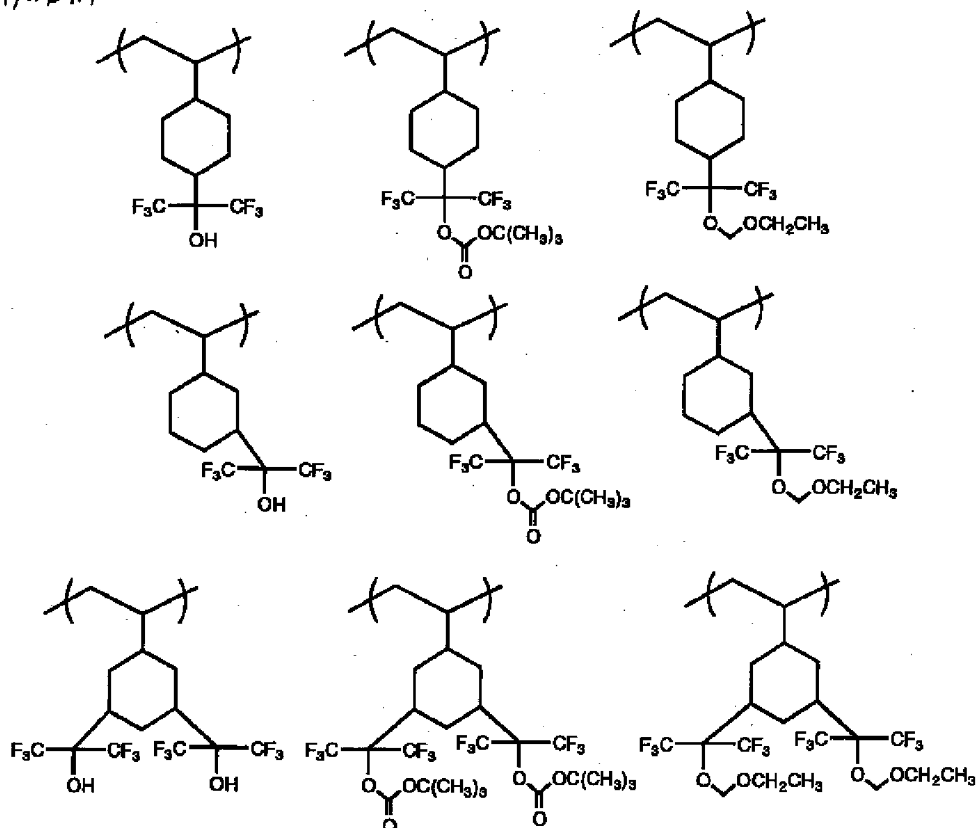


【0097】以下に、一般式(VI)で表される繰り返し単位 of 具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0098】

【化43】

(VI) 繰り返し単位



【0099】(B)成分の樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、他の重合性モノマーを重合させてもよい。(B)成分の樹脂は、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂(酸分解性樹脂)であり酸分解性基を有するが、酸分解性基を一般式(I)～(VI)で表される繰り返し単位中に有していてもよいし、他の繰り返し単位中に有していてもよい。

【0100】併用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

【0101】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1～10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸nブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸n-オクチル、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など)アリールアクリレート(例えばフェニルアクリレートなど)；

【0102】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル(アルキル基の炭素原子数は1～

10のものが好ましい)メタクリレート(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)、アリールメタクリレート(例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど)；

【0103】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、*N*-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。)、*N*-アリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。)、*N*, *N*-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、*N*, *N*-ジアリールアクリルアミド(アリール基としては、例えばフェニル基などがある。)、*N*-メチル-*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルアクリルアミド、*N*-2-アセトアミドエチル-*N*-アセチルアクリルアミドなど；

【0104】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、炭素原子数1～10のもの、例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、*N*-アリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、*N*, *N*-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、*N*, *N*-ジアリールメタクリルアミド(アリール基としては、フェニル基などがある。)、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチル-*N*-フェニルメタクリルアミド、*N*-エチル-*N*-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類(例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど；

【0105】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル(例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2, 4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど)；

【0106】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0107】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン；

【0108】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル（例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど）；イタコン酸ジアルキル類（例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど）、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0109】上記具体例で表される繰り返し構造単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。

【0110】(B)成分の樹脂に於いて、一般式(I)～(VI)で表される繰り返し単位の含量は、総量として、一般に30～100モル%、好ましくは50～100モル%、更に好ましくは70～100モル%である。酸分解性基を有する繰り返し単位の含量は、一般に5～60モル%、好ましくは10～50モル%、更に好ましくは15～35モル%である。

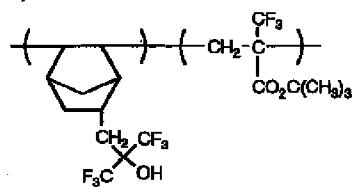
【0111】上記の樹脂は、通常のラジカル重合法により合成することができる。上記繰り返し構造単位を有する本発明の樹脂(B)の好ましい分子量は、重量平均で1,000～200,000であり、更に好ましくは3,000～20,000の範囲で使用される。分子量分布は1～10であり、好ましくは1～3、更に好ましくは1～2の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターンの側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

【0112】以下、(B)成分の樹脂の具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

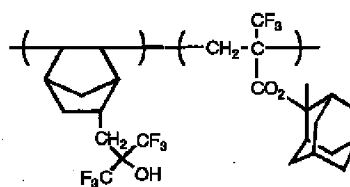
【0113】

【化44】

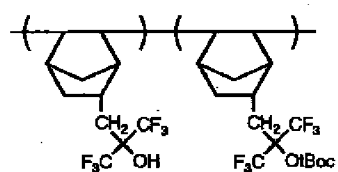
(B-1)



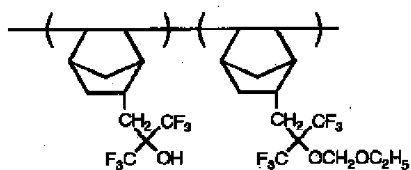
(B-2)



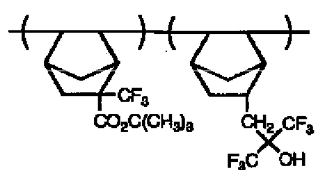
(B-3)



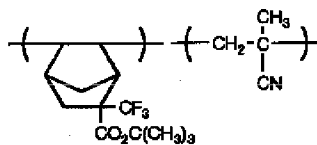
(B-4)



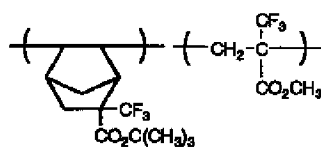
(B-5)



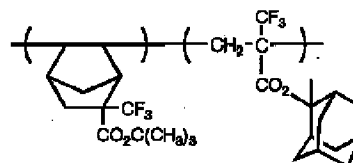
(B-6)



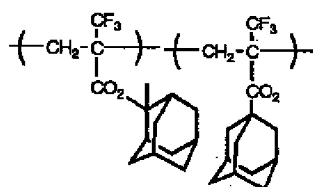
(B-7)



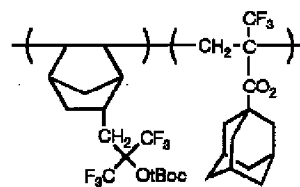
(B-8)



(B-9)

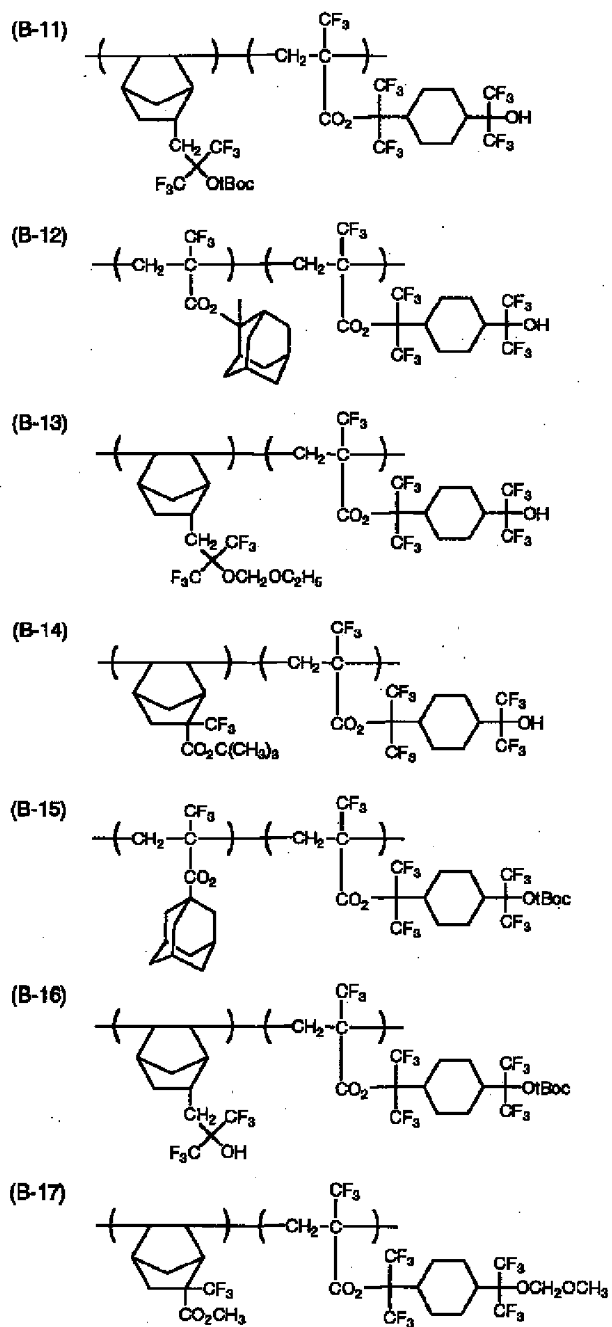


(B-10)



【O114】

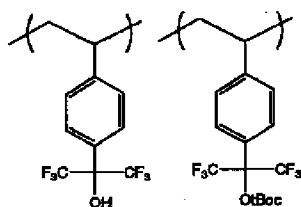
【化45】



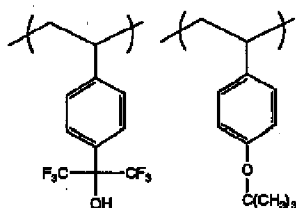
【0115】

【化46】

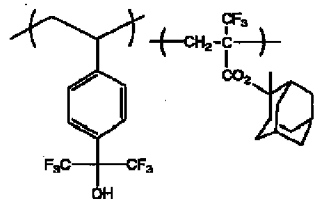
(B-18)



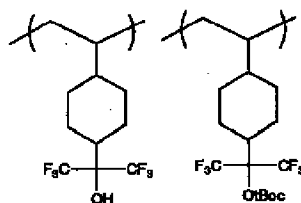
(B-19)



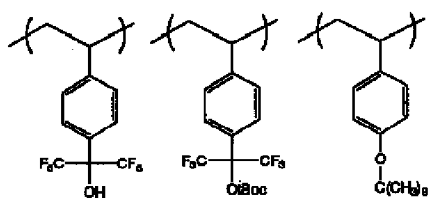
(B-20)



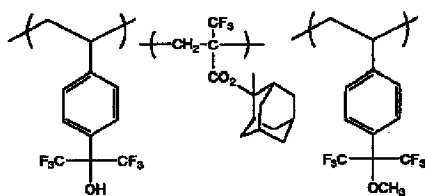
(B-21)



(B-22)



(B-23)



【0116】本発明の樹脂(B)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に50～99.5重量%、好ましくは80～99重量%、更に好ましくは90～98重量%の範囲で使用される。

【0117】[3](D)フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤本発明のポジ型感放射線性組成物には、(D)フッ素及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。即ち、本発明のポジ型感放射線性組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有する。これらフッ素及び／又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【0118】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国

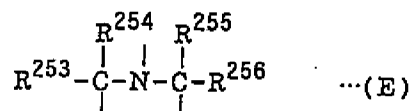
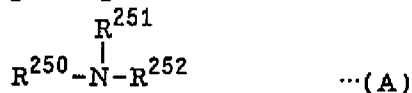
特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0119】界面活性剤の配合量は、本発明のレジスト組成物溶液を基準として、通常0.1～10000ppm、好ましくは1～1000ppmである。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0120】[4](E)有機塩基性化合物本発明のポジ型感放射線性組成物は、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、酸拡散抑制剤として有機塩基性化合物を含有することが好ましい。有機塩基性化合物としては、例えば塩基性窒素を含有する、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式(A)～(E)の構造を挙げることができる。

【0121】

【化47】



【0122】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のアミノアルキル基、炭素数1～6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{251} と R^{252} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、

特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0123】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のピペリジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0124】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、【0125】3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0126】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5~300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合がある。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0~200、更に好ましくは7.0~150である。

【0127】[5](C)溶剤類本発明の組成物は、上記各成分を溶剤に溶解させて支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシ

プロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。各成分を溶剤に溶解させる際に、固形分濃度は、一般に3～20重量%、好ましくは4～15重量%、さらに好ましくは5～10重量%とすればよい。

【0128】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板(例:シリコン/二酸化シリコン皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等)上に、本発明のポジ型感放射線性組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0129】本発明のポジ型感放射線性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0130】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0131】<樹脂の合成>合成例1(樹脂(B-1)の合成)

α -トリフルオロメチルアクリル酸t-ブチルエステル20g及び3-(5-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプテン-2-イル)-1, 1, 1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパン-2-オール20gをTHF40gに溶解、窒素気流下にて70℃まで加熱した。そこへ、アゾ系重合開始剤V-65(和光純薬工業社製)2.0gを添加した。別途、 α -トリフルオロメチルアクリル酸t-ブチルエステル20g、3-(5-ビシクロ[2, 2, 1]ヘプテン-2-イル)-1, 1, 1-トリフルオロ-2-(トリフルオロメチル)-2-プロパン-2-オール20g及びアゾ系重合開始剤V-65(和光純薬工業社製)2.0gをTHF40gに溶解させた溶液を準備し、それを重合が進行している反応溶液に4時間かけて滴下、更に70℃にて6時間反応させた。反応液を室温に戻した後、反応液にヘキサン300mlを添加、析出した樹脂を回収した。得られた樹脂をアセトン50gに溶解した後、再度ヘキサン500mlを添加して未反応モノマー及びオリゴマー成分を除去し、樹脂(B-1)を得た。以下、同様にして(B-2)～(B-23)の樹脂を合成した。下記表1に、得られた樹脂(B-1)～(B-23)の繰り返し単位のマolar比、重量平均分子量、分散度(Mw/Mn)を示す。

【0132】

【表1】

樹脂	繰返し単位 のモル比	重量平均 分子量	分散度
(B-1)	39/61	15200	1.35
(B-2)	42/58	24000	1.45
(B-3)	60/40	5200	1.38
(B-4)	61/39	16500	1.46
(B-5)	52/48	9500	1.52
(B-6)	59/41	19500	1.98
(B-7)	42/58	6500	1.35
(B-8)	43/57	28400	1.68
(B-9)	40/60	28600	1.34
(B-10)	53/47	12800	1.65
(B-11)	43/57	16800	1.68
(B-12)	41/59	28400	1.38
(B-13)	40/60	19800	1.69
(B-14)	38/62	8700	1.95
(B-15)	41/59	15200	1.46
(B-16)	40/60	19500	1.35
(B-17)	42/58	16900	1.42
(B-18)	48/52	15900	1.85
(B-19)	50/50	15000	1.55
(B-20)	41/59	12500	1.88
(B-21)	50/50	25000	1.68
(B-22)	50/30/20	16000	1.54
(B-23)	30/39/31	14600	1.95

【0133】[実施例1～23及び比較例1～3]下記表2に示す様に配合した固形分濃度6重量%の溶液を、0.1 μ mのポリテトラフルオロエチレンフィルターで濾過してポジ型感光放射線性組成物を調製した。

【0134】

【表2】

	(A1) 酸発生剤 (mg)	(A2) 酸発生剤 (mg)	(B) 樹脂 (g)	(D) 界面 活性剤 (10mg)	(E) 塩基性 化合物 (0.005g) (重量比)	(C) 溶剤 (重量比)
実施例 1	PAG4-1(35)	PAG6-1(10)	B-1(2.0)	W-4	E-5	S-1
実施例 2	PAG4-2(40)	PAG6-2(9)	B-2(2.0)	W-1	E-6	S-1
実施例 3	PAG4-3(38)	PAG6-3(10)	B-3(1.9)	W-5	E-1/E-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 4	PAG4-4(42)	PAG6-1(10)	B-4(2.2)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 5	PAG4-5(30)	PAG6-2(10)	B-5(2.1)	W-3	E-1/E-3=4/6	S-1/S-2=8/2
実施例 6	III-1(36)	PAG7-1(10)	B-6(2.4)	W-1	E-6	S-1/S-2=8/2
実施例 7	III-2(31)	PAG7-3(10)	B-7(2.5)	W-1	E-1/E-2=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 8	III-3(30)	PAG7-3(10)	B-8(2.1)	W-3	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 9	III-5(28)	PAG7-3(10)	B-9(1.8)	W-1	E-1/E-3=4/6	S-1/S-2=7/3
実施例 10	III-6(29)	PAG7-3(10)	B-10(2.3)	W-1	E-1	S-1/S-2=9/1
実施例 11	III-8(31)	PAG7-3(10)	B-11(2.1)	W-2	E-1/E-5=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 12	III-10(28)	PAG7-3(10)	B-12(2.0)	W-1	E-7	S-1/S-2=8/2
実施例 13	III-21(29)	PAG7-3(10)	B-13(2.0)	W-2	E-1	S-1/S-3=8/2
実施例 14	III-25(28)	PAG7-3(10)	B-14(1.9)	W-1	E-8	S-1/S-2=8/2
実施例 15	III-31(31)	PAG7-3(10)	B-15(2.1)	W-1	E-1	S-1/S-5=9/1
実施例 16	III-37(34)	PAG7-3(10)	B-16(2.2)	W-2	E-7	S-1/S-2=6/4
実施例 17	III-45(28)	PAG7-3(10)	B-17(2.3)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 18	II-1(21)	PAG7-3(10)	B-18(2.7)	W-1	E-8	S-1/S-2=8/2
実施例 19	II-2(20)	PAG7-3(10)	B-19(2.8)	W-3	E-3	S-1
実施例 20	II-4(19)	PAG7-3(10)	B-20(2.1)	W-1	E-1	S-1/S-2=8/2
実施例 21	II-6(19)	PAG7-3(10)	B-21(2.0)	W-4	E-1	S-3/S-4=8/2
実施例 22	II-9(21)	PAG7-3(10)	B-22(3.1)	W-1	E-1/E-4=5/5	S-1/S-2=8/2
実施例 23	II-11(21)	PAG7-3(10)	B-23(2.9)	W-5	E-1	S-1/S-2=8/2
比較例 1	PGG4-1(35)	—	B-1(2.0)	W-4	E-5	S-1
比較例 2	—	PAG7-3(10)	B-22(3.1)	W-1	E-1/E-4=5/5	S-1/S-2=8/2
比較例 3	II-11(21)	PAG7-3(10)	KrFR(2.4)	W-5	E-1	S-1/S-2=8/2

【0135】尚、上記表2中の略号は、以下を意味する。

W-1:メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)

W-2:メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコン系)

W-3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)

W-4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル W-5:トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)

【0136】E-1:1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン E-2:ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート E-3:トリオクチルアミン E-4:トリフェニルイミダゾール E-5:アンチピリン E-6:2, 6-ジイソプロピルアニリン E-7:トリイソプロパノールアミン E-8:テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド【0137】S-1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート S-2:プロピレングリコールモノメチルエーテル S-3:乳酸エチル S-4:エチルエーテルプロピオネート S-5:γ-ブチロラクトン【0138】KrFR:p-(1-エトキシエトキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン(35/65)、Mw15000、Mw/Mn1. 1【0139】得られたポジ型感放射線性組成物について、デフォーカスラチチュード及び現像欠陥を次の通り評価した。結果を表3

に示す。

【0140】(1)デフォーカスラチチュード評価スピナーによりシリコン基板上に反射防止膜(ARC25:ブリュワーサイエンス社製)を600オングストローム均一に塗布し、190℃、240秒間加熱乾燥を行なった。その後、各ポジ型感光放射線性組成物をスピナーで塗布して、110℃で90秒間真空密着型のホットプレート上で加熱乾燥して厚さ0.3μmのレジスト膜を得た。得られたレジスト膜に対し、Canon社KrFエキシマステッパー(FPA-3000EX5:NA0.60)を用い画像形成を行い、110℃、90秒にて後加熱した後、0.262NのTMAH水溶液で現像することにより、0.20μmのL/Sパターンを形成させた。0.20μmのラインアンドスペース(=1/1)を再現する露光量において0.20μmのデフォーカスラチチュード(DOF)を観察した。

【0141】(2)現像欠陥評価ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上にスピナーにより各ポジ型感光放射線性組成物を塗布し、110℃で90秒間真空密着型のホットプレート上で加熱乾燥して厚さ0.3μmのレジスト膜を得た。得られたレジスト膜に対し、Canon社KrFエキシマステッパー(FPA-3000EX5:NA0.60)を用い画像形成を行い、110℃、90秒にて後加熱した後、0.262NのTMAH水溶液で現像することにより、0.50μmのL/Sパターンを形成させた。上記のようにして得られたレジストパターンについて、ケーエルイー・テンコール(株)製KLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。

【0142】

【表3】

	デフォーカス ラチチュード (μm)	現像欠陥評価
実施例1	0.7	26
実施例2	0.7	24
実施例3	0.8	28
実施例4	0.7	29
実施例5	0.7	27
実施例6	0.8	26
実施例7	0.7	24
実施例8	0.7	25
実施例9	0.7	27
実施例10	0.7	26
実施例11	0.7	24
実施例12	0.8	25
実施例13	0.7	26
実施例14	0.7	27
実施例15	0.7	28
実施例16	0.7	29
実施例17	0.7	24
実施例18	0.7	27
実施例19	0.7	26
実施例20	0.7	27
実施例21	0.7	28
実施例22	0.8	26
実施例23	0.7	29
比較例1	0.5	1900
比較例2	0.2	2000
比較例3	0.6	720

【0143】表3の結果より、本発明のポジ型感放射線性組成物は、デフォーカスラチチュードが広く、現像欠陥が抑制されていることが判る。

【0144】

【発明の効果】本発明により、デフォーカスラチチュードが広く、現像欠陥が抑制されたポジ型感放射線性組成物を提供することができる。